

Ser. 09/964,506

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-500811

(43) 公表日 平成8年(1996)1月30日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I |
|---------------------------|-------|---------|-----|
| C 0 3 C | 3/087 | 7308-4G | |
| | 3/095 | 7308-4G | |
| | 4/08 | 7308-4G | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 20 頁)

| | |
|---------------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-514881 |
| (86) (22) 出願日 | 平成5年(1993)12月22日 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成6年(1994)8月22日 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/FR93/01292 |
| (87) 国際公開番号 | WO94/14716 |
| (87) 国際公開日 | 平成6年(1994)7月7日 |
| (31) 優先権主張番号 | 92/15537 |
| (32) 優先日 | 1992年12月23日 |
| (33) 優先権主張国 | フランス (FR) |
| (81) 指定国 | EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CZ, JP, KR, RU, UA, US |

| | |
|----------|--|
| (71) 出願人 | サンーゴバン ビトラージュ フランス国, エフ-92400 クールブボワ, アブニユダルザス 18, |
| (72) 発明者 | コープ, ジャン-マリー フランス国, エフ-75018 パリ, リュト レテーニュ, 19 |
| (74) 代理人 | 弁理士 石田 敬 (外3名) |

(54) 【発明の名称】 透明板ガラス製造用のガラス組成物

(57) 【要約】

本考案は建築分野での使用又は自動車に適合する透明板ガラスの製造に適切なガラス組成物に関する。これらの組成物は、次に示す成分を記載の範囲で含み、

| | |
|--------------------------------|------------|
| SiO ₂ | 69～75重量% |
| Al ₂ O ₃ | 0～8重量% |
| CaO | 2～10重量% |
| MgO | 0～2重量% |
| Na ₂ O | 9～17重量% |
| K ₂ O | 0～8重量% |
| Fe ₂ O ₃ | 0.2～1.5重量% |

これらの組成物はさらに、フッ素、及び亜鉛、ジルコニウム、セリウム、チタンの酸化物、4重量%未満の酸化バリウム、及び合計で10%以下の残りのアルカリ土類酸化物を含むことができる。

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

1 . ソーダ - 石 灰 - シ リ カ の ガ ラ ス 組 成 物 、 よ り 具 体 的 に は 透 明 板 ガ ラ ス の 製 造 を 目 的 と す る ガ ラ ス 組 成 物 で あ っ て 、 次 に 示 す 成 分 を 記 載 の 範 囲 で 含 み 、

| | |
|-------------------------|---------------------|
| SiO_2 | 6 9 ~ 7 5 重 量 % |
| Al_2O_3 | 0 ~ 3 重 量 % |
| CaO | 2 ~ 1 0 重 量 % |
| MgO | 0 ~ 2 重 量 % |
| Na_2O | 9 ~ 1 7 重 量 % |
| K_2O | 0 ~ 8 重 量 % |
| Fe_2O_3 | 0 . 2 ~ 1 . 5 重 量 % |

こ れ ら の 組 成 物 は さ ら に 、 フ ッ 素 、 及 び 亜 鉛 、 ジ ル コ ニ ウ ム 、 セ リ ウ ム 、 チ タ ン の 酸 化 物 、 4 重 量 % 未 満 の 酸 化 バ リ ウ ム 、 及 び 合 計 で 1 0 % 以 下 の 残 り の ア ル カ リ 土 類 酸 化 物 を 含 む こ と が で き る ガ ラ ス 組 成 物 。

2 . 次 の 成 分 を 含 ん で な る 請 求 の 範 囲 第 1 項 に 記 載 の 組 成 物 :

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| SiO_2 | 7 1 ~ 7 5 重 量 % |
| Al_2O_3 | 0 ~ 3 重 量 % |
| CaO | 6 ~ 1 0 重 量 % |
| Na_2O | 1 2 ~ 1 7 重 量 % |
| Fe_2O_3 | 0 . 2 ~ 1 . 5 重 量 % 。 |

3 . MgO を 省 い た 請 求 の 範 囲 第 2 項 に 記 載 の 組 成 物 。

4 . K_2O を 省 い た 請 求 の 範 囲 第 2 項 又 は 3 項 に 記 載 の 組 成 物 。

5 . 次 の 成 分 を 含 ん で な る 請 求 の 範 囲 第 1 項 に 記 載 の 組 成 物 :

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| SiO_2 | 6 9 ~ 7 4 重 量 % |
| Al_2O_3 | 0 ~ 3 重 量 % |
| CaO | 2 ~ 7 重 量 % |
| Na_2O | 1 0 ~ 1 5 重 量 % |
| K_2O | 2 ~ 7 重 量 % |
| Fe_2O_3 | 0 . 2 ~ 1 . 5 重 量 % 。 |

6. MgO を省いた請求の範囲第 5 項に記載の組成物。

7. 0.5 ~ 3.5 重量%の BaO を含む請求の範囲第 1 項 ~ 6 項のいずれか 1 項に記載の組成物：

8. 0.5 ~ 2 重量%のフッ素を含む請求の範囲第 1 項 ~ 7 項のいずれか 1 項に記載の組成物。

9. 0.5 ~ 3 重量%の ZnO を含む請求の範囲第 1 項 ~ 8 項のいずれか 1 項に記載の組成物。

10. 1.5 重量%までの ZrO₂ を含む請求の範囲第 1 項 ~ 9 項のいずれか 1 項に記載の組成物。

11. 1.5 重量%まで、好ましくは 0.3 ~ 0.8 重量%の Ce₂O₃ を含む請求の範囲第 1 項 ~ 10 項のいずれか 1 項に記載の組成物。

12. 1 重量%までの TiO₂ を含む請求の範囲第 1 項 ~ 11 項のいずれか 1 項に記載の組成物。

13. Ce₂O₃ と TiO₂ の合計が 1.2 重量%以下に留まる割合でセリウムとチタンの酸化物を同時に含む請求の範囲第 11 項又は第 12 項に記載の組成物。

14. FeO / Fe₂O₃ の比が 0.8 未満に留まる割合で鉄酸化物を含む請求の範囲第 1 項 ~ 13 項のいずれか 1 項に記載の組成物。

15. 少なくとも 1 枚のガラスシートを含み、前記ガラスシートの化学組成は請求の範囲第 1 項 ~ 14 項のいずれか 1 項に記載の組成物で限定され、前記ガラスシートは 0.8 ~ 1.0 mm の厚さを有

する透明板ガラス。

16. 少なくとも 1 枚のガラスシートを含み、前記ガラスは 3.85 mm の厚さについて少なくとも 71% の T₁ 値を有する請求の範囲第 15 項に記載の透明板ガラス。

17. 少なくとも 1 枚のガラスシートを含み、前記ガラスは、3.85 mm の厚さの場合に 1.65 以上の T₁ / T₂ 比であるような T₁ と T₂ の値を有する請求の範囲第 16 項に記載の透明板ガラス。

1 8 . 少なくとも 1 枚のガラスシートを含み、前記ガラスは、3 . 8 5 m m の厚さの場合に 3 0 % 未満の赤外における透過率を有する請求の範囲第 1 5 項 ~ 1 7 項のいずれか 1 項に記載の透明板ガラス。

1 9 . 少なくとも 1 枚のガラスシートを含み、前記ガラスは赤外において吸収バンドを有し、その最大は約 1 1 0 0 ナノメートルより大きい波長においてである請求の範囲第 1 5 項に記載の透明板ガラス。

2 0 . 少なくとも 1 枚のガラスシートを含み、前記ガラスは、D . G . G . 法による測定において、攻撃後の残余が約 7 5 ミリグラム未満であるような加水分解抵抗を有する請求の範囲第 1 5 項 ~ 1 9 項のいずれか 1 項に記載の透明板ガラス。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

透明板ガラス製造用のガラス組成物

本発明は、透明板ガラスの製造に適するガラス組成物に関係し、より詳しくは、透明板ガラスは建築分野又は自動車の装備に使用することができる。

自動車用途の透明板ガラスは、光透過率について法規制を満足する必要がある。したがって、フロントガラスとして使用する透明板ガラスは、少なくとも 75 % の光源下 A の全光透過率 (T_L) を有する必要がある。サイド及び後ろの窓に使用する透明板ガラスは、同じ条件下で少なくとも 70 % の係数 T_L を有する必要がある。

自動車のガラス面は現在では非常に大きく、このため乗客は居心地について要求を強くしており、車の設計者は太陽光に曝される搭乗者の熱い感覚を下げることを可能にするためのあらゆる可能性のある手段を探している。1つの手段は、出来るだけ低い全エネルギー透過率 (T_E) を有する透明板ガラスを使用することである。

スペクトルの可視部において高い光透過率を維持しながら、太陽エネルギーの残りを最も大きい可能性のある程度で吸収するためには、ガラスの組成物に鉄を導入することが知られている。鉄はガラス中で酸化第二鉄 (Fe_2O_3) と酸化第一鉄 (FeO) の両方が存在する。

Fe_2O_3 の存在は紫外線とスペクトルの可視部の短い波長の光を吸収することを可能にする。また、 FeO の存在は赤外線に近い光と可視光の長い波長に相当する光の吸収を可能にする。

2種の酸化物の形態の鉄の含有率が増加すると、可視スペクトルの両端での光の吸収が増し、この効果は光透過率に有害である。

これまでに、可能性のある最も高い光透過率を維持しながら輻射線を吸収するように鉄酸化物を最適に使用することについて、種々の提案がなされてきた。赤外に近い範囲の光の吸収を助ける提案は、ガラス組成物を顕著に改質するか、又は割合に一般的な組成を有して非常に改質したガラスを製造することからなることができる。

対策の最初の分野は日本特許出願昭 60-215546 号で、次の分野は EP-B-297404 で例示されている。

上記の日本特許出願によると、求める透過・吸収特性を有するガラスは少なくとも 4 重量 % の BaO を含む。この酸化物を十分な量で導入すると、赤外に近い FeO による吸収バンドを長い波長の方に移す効果を有する。この効果は、そのガラスの中に K₂O を導入することによって増すことができる。

しかしながら、ガラスの中に BaO をかなり高い割合で導入することは負の効果をもたらす。組成物のコストの増力旧よ決して無視できず、ガラスの加水分解抵抗が低下する。高い割合の BaO は失透現象に悪影響することがあり、均一なガラスを得ることを困難にさせることがある。

EP-B-297404 に記載のガラスは通常のソーダー石灰-シリカのガラスであり、全鉄含有率 (Fe₂O₃ として) は 0.45 ~ 0.65 % である。これらのガラスは、全体の鉄の少なくとも 35 %、好ましくは少なくとも 50 % が FeO の形態である条件下で製造される。このようにして得られた FeO 含有率の増加は、ガラスの赤外における吸収が向上することを可能にし、T₂ の値を低下させる。しかしながら、還元 (reducing) 条件下で硫黄の存在の中でガラスを製造すると、硫黄と第二鉄の間の反応によって生じた発色団の生成による琥珀色が生じる。したがって、このことを避けるためにガラス化混合物中のスルフェートを除去する必要があるが、

ガラス中の硫黄含有率はゼロではないため第二鉄の割合を低く保つ必要があり、このことは鉄の含有率が厳密に制限されることを意味する。

本発明は、フロートガラス法によって錫浴の表面上に広げることができるガラス組成物に関係し、コストは標準的なフロートガラスのコストに近く、可視範囲の透過性と赤外付近の吸収性は、従来知られる最良のガラスと少なくとも等しい特性を有する。

また、本発明はガラス組成物に関係し、粘度や加水分解抵抗のような特性は標準的なフロートガラスのそれと若干のみ異なる。

これらの目的は、次の成分を含むソーダー石灰-シリカのガラス組成物の結果

として達成され、これらの成分は次の制限の重量%の値で表される。

| | |
|-------------------------|-------------|
| SiO_2 | 69 ~ 75 % |
| Al_2O_3 | 0 ~ 3 % |
| CaO | 2 ~ 10 % |
| MgO | 0 ~ 2 % |
| Na_2O | 9 ~ 17 % |
| K_2O | 0 ~ 8 % |
| Fe_2O_3 | 0.2 ~ 1.5 % |

(全ての鉄)

また、これらの組成物は、フッ素、及び亜鉛、ジルコニウム、セリウム、チタンの酸化物、4%未満の酸化バリウム、及び合計で10%以下の残りのアルカリ土類金属酸化物を含むことができる。

シリカは次の理由により比較的狭い制限の中に維持される。

・ 約75%を超えると、ガラスの粘度と失透しやすさが非常に大きくなり、溶融し、鋳浴の上で注型することが非常に難しくなる。

・ 69%未満であるとガラスの加水分解抵抗が非常に早く低下し、

また可視範囲において透過性が低下する。

このガラスの加水分解抵抗の低下は、 Al_2O_3 を導入することによって少なくとも部分的に償うことができるが、この酸化物は粘度の増加と可視範囲での透過性の低下につながることもある。このため、非常に限られた量のみを使用することができる。

アルカリ金属酸化物の Na_2O と K_2O はガラスの溶融を容易にし、標準的なガラスの粘度に近く保つために、高温における粘度の調節を可能にする。 K_2O は約8%までで使用することができ、それを超えると組成物のコスト増加が経済的に不利になる。さらに、 K_2O の割合の増加は、粘度を増加させることがある Na_2O を減らすことによってのみ本質的に行うことができる。ここで、所与の条件下において、 K_2O の存在は赤外におけるガラスの吸収を増加させることができる。

アルカリ土類酸化物は、本発明のガラスの特性を得るにおいて決定的な作用を有する。

事実として、 MgO の割合を2%までに制限し、好ましくは本発明のガラス中で意図的な添加物の形態において省略することは、赤外における吸収能力の増加を可能にする。粘度について重要な役割をする MgO の除去は、 Na_2O 含有率を増加することによって少なくとも部分的に償うことができる。

CaO は10%までに制限する必要がある、これを超えるとガラスの失透しやすさが速過ぎるほど高くなる。 BaO は本発明による組成物に4%未満の量で添加することができる。

このように BaO は、 MgO と CaO よりもガラスの粘度への影響がかなり少ない。本発明の範囲の中において、 BaO の増加は、アルカリ金属酸化物、 MgO 、特に CaO を減らして基本的に実施する。したがって、 BaO 含有率の何らかの有意な増加は、特に低

温においてガラスの粘度を増加させる。また、高い割合の BaO の添加は、組成物のコストと、ガラスの加水分解抵抗を下げる傾向を大きく増加する。

先に説明した日本特許の記載と異なり、殆ど又は好ましくは全く MgO を含まないガラスに少量の BaO を導入することは、赤外線吸収をさらに増やすことを可能にすることを付け加える必要がある。各々のアルカリ土類酸化物の含有率を変えることについての上記の制限を重要視することとは別に、求める透過性を得るために、 MgO 、 CaO 、 BaO の%の合計を10%以下に制限することが重要である。

また、本発明によるガラスは酸化鉄を含み、その内容物の全体は Fe_2O_3 （全ての鉄）で表される。

また、本発明のガラスは、ガラスの出発原料の不純物及び／又はガラス化する混合物中のカレットの導入及び／又は精製剤（ SO_2 、 Cl 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 ）の使用により供給される他の成分を1%まで含むことができる。

本発明による好ましいガラス組成物の最初の系は、次の成分を次の範囲で含む（重量%）。

| | |
|---------------------------------|-----------------|
| S i O ₂ | 7 1 ~ 7 5 % |
| A l ₂ O ₃ | 0 ~ 3 % |
| C a O | 6 ~ 1 0 % |
| N a ₂ O | 1 2 ~ 1 7 % |
| F e ₂ O ₃ | 0 . 2 ~ 1 . 5 % |

(全ての鉄)

これらのガラスは好ましくは M g O を省き、所望により K₂ O を省く。用語「省く」は、場合によりこれらのガラスが、ガラス化する出発原料の不純物、又はガラス化混合物中へのカレットの添加の

結果として供給された問題の酸化物を非常に少量で含むことができることを意味して用いる。

本発明による好ましいガラス組成物のもう 1 つの系は、次の成分を次の範囲で含む (重量 %) 。

| | |
|---------------------------------|-----------------|
| S i O ₂ | 6 9 ~ 7 4 % |
| A l ₂ O ₃ | 0 ~ 3 % |
| C a O | 2 ~ 7 % |
| N a ₂ O | 1 0 ~ 1 5 % |
| K ₂ O | 2 ~ 7 % |
| F e ₂ O ₃ | 0 . 2 ~ 1 . 5 % |

(全ての鉄)

上記ガラスは、好ましくは M g O を省く。

本発明によるガラスが酸化バリウムを含む場合、その割合は好ましくは 0 . 5 ~ 3 . 5 重量 % である。

また、本発明のガラスはフッ素を含むことができ、好ましくはその 0 . 5 ~ 2 重量 % である。ガラスの粘度と溶融についてのよく知られた作用とは別に、この成分は赤外線吸収に特定の効果を有し、M g O の除去と、K₂ O と B a O の導入により得られる効果にたいして添加する。この効果は、最大吸収バンドを赤外に若干変位させるが、特に可視範囲に近い赤外で前記バンドの傾斜を急にする。

また、本発明のガラスは酸化亜鉛を含むことができ、これが必要な場合はガラスの粘度を下げることができ、ガラスの加水分解抵抗の増加に寄与し、一方で失透への傾向を下げる。このため、高シリカ含有率及び／又はアルミナを含まない本発明のガラスには ZnO を好適に導入する。また、酸化亜鉛は還元ガラス (reduced glass) に使用するガラス化混合物に好適に添加することができる。この酸化物は、このようなガラスに生じることが多い琥珀色ガラスの外観

を防ぐ。組成物のコストが過剰に増加しないため、 ZnO は 0.5 ~ 3 重量 % の割合で添加する。

また、本発明のガラスは酸化ジルコニウムを含むことができる。この酸化物はガラスを安定化することを可能にし、化学的安定性、特に加水分解抵抗の向上を可能にする。好ましくは、この酸化物は内容物の中にアルミナを殆ど又は全く含まない本発明のガラスに導入し、1.5 重量 % に達することができる。

また、本発明のガラスは、紫外線の吸収を増加させるために酸化セリウムを含むことができる。本発明のガラスは 1.5 重量 % まで、好ましくは 0.3 ~ 0.8 重量 % の Ce_2O_3 を含むことができる。

また、本発明のガラスは酸化チタンを含むことができ、その含有率は 1 重量 % までである。この酸化物は、 Ce_2O_3 と同様に、紫外線の吸収を増加させることができる。これらの 2 種の酸化物が本発明のガラス中に存在する場合、 TiO_2 の成分は、高価な Ce_2O_3 の成分を減らすことができる。一般に、2 種の酸化物の合計は 1.2 重量 % を超えない。

本発明のガラスは、所望のレドックスレベルを達成できる条件下で製造することができる。このように、本発明のガラスは、スルフェートのような、レドックスレベルが 0.35 未満で一般に 0.2 ~ 0.3 の既知の精製剤を用いて製造することができる。また、最小の鉄レベルを有する本発明のガラスは、例えば EP-B-297404 に記載の条件下で製造することができ、0.4 ~ 0.5 を超えるレドックスレベルを有することができる。本発明のガラスのレドックスレベルは 0.8 未満に維持される。

本発明のガラスの各種成分の累積効果は、一般に FeO によって赤外付近の最

大吸収バンドが長い波長の方に変位することになる。本発明のガラスにおいて、この最大値は約 1100 ナノメートルよ

り大きい。

一般に吸収バンドの強度の増加を伴うこの変位は、特に高い合計の光透過率を維持しながら得られる。したがって、本発明のガラスの合計のエネルギーと光の透過率は、一般に $TL_{\lambda} / T_{\lambda}$ が 1.65 以上であり、多くの場合、1.70 以上である。

3.85 mm の厚さを有する本発明のガラスは、少なくとも 71 % の TL_{λ} 値を有する。3.85 mm の厚さを有する本発明のガラスは、赤外範囲で一般に 30 % 未満の透過率を有する。

全光透過率、光源 A (TL_{λ})、全エネルギー透過率 (T_g)、及び赤外における透過率 (T_{λ}) は PARRY MOON MASS 2 の方法にしたがって測定した。紫外線の透過率は標準 ISO 9050 に定められた方法にしたがって測定した。

本発明によるガラスの長所は、以降の一連の例によってさらに明らかになるであろう。

添付の表に示す理論組成から、いくつかの系のガラスを製造した。これらのガラスはいずれも約 0.28 ~ 約 0.30 の実質的に同じレドックス条件下で製造した。

表は次の特性もまた示す。

- ・ 71 % の同じ全光透過率 TL_{λ} について計算によって求めた全エネルギー透過率 T_g 。(71)

- ・ 厚さ 3.85 mm について測定した紫外 (T_{λ}) と赤外 (T_{λ}) における透過率

- ・ FeO による赤外の吸収バンドの最大波長に相当する λ (FeO)

- ・ D. G. G. 法によって評価したガラスの加水分解抵抗この方法は、360 ~ 400 μ m の粒子径に粉碎した 10 g のガラスを 100 ミリリットルの沸騰水に 5 時間浸すことからなる。急冷

の後、溶液を濾過し、得られた濾液の容積を蒸発乾燥する。得られた乾燥物質の重さより、水に溶けたガラスの量を計算することができる。この量は残りのガラスのグラムあたりのミリグラムで表す。例 1、5、9 のガラスを参照基準として使用する。

最初はマグネシアを含む標準ガラスである。71%の全透過率に対応するこの全エネルギー透過率は比較的高く、1.53の $T_L : T_i$ の比になる。

この最初の例に比較して、例 2、3、4 (MgO を省く) は本発明によるガラスの一部を例示する。例 1 のガラスと同じレドックス条件下で製造したこれらのガラス (カリウムとバリウムを含まない) は、先と比較して同じ T_L 値についてかなり低い T_i を有する。このことは、FeO による赤外における吸収バンドの強度の増加と、前記最大バンドの長波長への変位のためと考えられ、測定の変位は100ナノメートルを超えた。

例 6 ~ 8 のガラスは、カリウムを含み、MgO と BaO の両方を省いた本発明のガラスを例示する。これらのガラスは例 5 と比較でき、例 5 は例 1 の Na₂O の含有量の 5 % を K₂O で置き換えて作成した。この置き換えは、K₂O の導入によって生じた赤外への最大吸収バンドの変位に関係する T_i 値の低下となった。

本発明のガラスにおいて、MgO の不在と同じ割合の K₂O の存在の累積効果は、最大バンドのかなりの変位を可能にする。このことは T_i 値の顕著な低下をもたらす。この現象のカリウムのみに起因することができる影響は、例 3 と 8 のガラスを比較することによって見積もることができる。

例 10 ~ 15 のガラスは、K₂O と BaO を同時に含み、MgO を省いた本発明のガラスを例示する。BaO の存在は、ここでも最大吸収バンドの変位と前記バンドの強度の増加に結びついた T_i 値

の低下を許容することができる。

この現象は、例 13 と 14 のガラスを例 7 のガラスと比較することによって例証される。

また、例 10 ~ 14 のガラスは、本発明の範囲外である例 9 のガラスと比較す

ることができる。後者のガラスは先に限定したガラスとは非常に高い BaO によって相違する。このような内容物が T_i 値の低下の補遺にならないことは別に、このガラスは赤外における高い透過率と、その加水分解抵抗の顕著な低下を示すことが分かる。

例 16 ~ 19 のガラスは、TiO₂ 及び / 又は Ce₂O₃ を含む本発明のガラスを例示する。これらのガラスは MgO、BaO、K₂O を省いてあり、71% の光透過率について、赤外と紫外の両方における特に顕著な吸収によって特徴づけられる。

例 20 のガラスは K₂O を含み、MgO と BaO を省いたガラスのフッ素の影響を例証する。これは赤外における非常に顕著な吸収によって特に特徴づけられる。

概して、本発明のガラスは、D. G. G. 法による測定において、75 ミリグラム未満の残存、殆どの場合には 60 ミリグラム未満となる加水分解抵抗を有する。この抵抗は、約 30 ~ 40 ミリグラムの D. G. G. を有する通常のフロートガラスと同程度である。また、本発明のガラスは標準的なフロートガラスに非常に近い粘度曲線を有する。

即ち、 $\log \eta = 4$ と $\log \eta = 2$ に相当する温度は、それぞれ標準的なフロートガラスについて約 1020 °C と 1440 °C である。本発明によるガラスの殆どは、それぞれ 980 ~ 1050 °C と 1400 ~ 1475 °C と、同等な温度範囲である。

本発明のガラスは、或るガラスについて電極を備えた炉の中で製

造されるとすれば、フロートガラスの標準的な製造方法と調和する。錫浴の上に熔融ガラスを広げることによって得られるガラステープの厚さは 0.8 ~ 1.0 mm の間で変えることができる。

ガラステープを切断することによって得られる透明板ガラスは、特に自動車に適合すべきであれば、次に曲げ操作に供することができる。

フロントガラスやサイドガラスの製造において、選択の透明板ガラスは最初に概して 3 ~ 5 mm の厚さのガラステープに切断する。この厚さにおいて、本発明

のガラスは良好な熱的快適さを確保する。

他の透明板ガラスと同様に、本発明のガラスから得られる透明板ガラスは予備表面処理に供することができ、又は例えば耐引き裂き性を有するポリウレタンを基礎にしてフィルムや、破損の場合にしっかりしたシールを確保するフィルムで有機物のコーティングを含ませることができる。エナメルコーティングのようなコーティングを局所的に被覆することもできる。

本発明による板ガラスは、熱分解、化学蒸着、又は真空堆積法を用いた高温の化学堆積によって得られる少なくとも１種の金属酸化物層でコーティングすることができる。

| | 例. 1 | 例. 2 | 例. 3 | 例. 4 | 例. 5 |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ (%) | 71.2 | 74.5 | 73 | 73.0 | 71.2 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| CaO (%) | 8.6 | 9.0 | 9.0 | 8.6 | 8.6 |
| MgO (%) | 3.8 | — | — | — | 3.8 |
| Na ₂ O (%) | 14.2 | 14.9 | 16.2 | 16.2 | 9.2 |
| K ₂ O (%) | — | — | — | — | 5 |
| BaO (%) | — | — | — | — | — |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0.56 | 0.56 | 0.87 | 0.56 | 0.56 |
| SO ₃ (%) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| T _{E(71)} (%) | 46.3 | 40.3 | 40.8 | 40.0 | 43.2 |
| T _{UV} (%) | 45.4 | 50.2 | 35.6 | 49.8 | 47.3 |
| T _{IR} (%) | 32.7 | 27.4 | 14.5 | 27 | 33.4 |
| λ F.0 (nm) | 1040 | 1160 | 1160 | 1160 | 1080 |
| DGG (mg) | 35 | — | 32 | 33 | — |
| 温度. log η = 2(°C) | 1440 | 1460 | 1460 | 1445 | — |
| 温度. log η = 4(°C) | 1025 | 1025 | 1025 | 1010 | — |

| | 例. 6 | 例. 7 | 例. 8 | 例. 9 | 例. 10 |
|------------------------------------|------|------|------|------|-------|
| SiO ₂ (%) | 71.2 | 72.7 | 72.7 | 71.2 | 73 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 0.6 | 0.6 | 0.6 | — | 0.6 |
| CaO (%) | 7.9 | 6.3 | 6.3 | 2 | 5.3 |
| MgO (%) | — | — | — | — | — |
| Na ₂ O (%) | 14.2 | 14.2 | 14.2 | 14.2 | 14.2 |
| K ₂ O (%) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| BaO (%) | — | — | — | 6 | 1 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0.56 | 0.56 | 0.91 | 0.56 | 0.56 |
| SO ₃ (%) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| T _{E (71)} (%) | 40.7 | 39.7 | 39.1 | 39.6 | 39.1 |
| T _{UV} (%) | 48.9 | 50.6 | 39.9 | 50.2 | 53.2 |
| T _{IR} (%) | 24.3 | 27.9 | 9.8 | 36.2 | 25.8 |
| λ F.0 (nm) | 1130 | 1160 | 1150 | 1160 | 1160 |
| DGG (mg) | 39 | 30 | 61 | 113 | 54 |
| 温度. log η = 2(°C) | 1425 | 1450 | 1450 | 1390 | 1460 |
| 温度. log η = 4(°C) | 1000 | 1010 | 1010 | 1040 | 1020 |

| | 例. 11 | 例. 12 | 例. 13 | 例. 14 | 例. 15 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO_2 (%) | 73.3 | 72.1 | 71.2 | 71.2 | 71.2 |
| Al_2O_3 (%) | 0.6 | 0.6 | — | — | — |
| CaO (%) | 5.6 | 5.1 | 6 | 5 | 4.5 |
| MgO (%) | — | — | — | — | — |
| Na_2O (%) | 13.2 | 14.2 | 14.2 | 14.2 | 14.2 |
| K_2O (%) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| BaO (%) | 1.4 | 2 | 2.5 | 3.5 | 3.5 |
| Fe_2O_3 (%) | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 |
| ZrO_2 (%) | — | — | — | — | 0.5 |
| SO_3 (%) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| $T_E (71)$ (%) | 39.5 | 39.5 | 38.4 | 38.5 | 39 |
| T_{UV} (%) | 52.1 | 53.1 | 52.7 | 53.2 | 41 |
| T_{IR} (%) | 25.4 | 28.2 | 18.4 | 23.7 | 24 |
| $\lambda_{F.0}$ (nm) | 1180 | 1160 | 1160 | 1140 | 1120 |
| DGG (mg) | 43 | 59 | 48 | 60 | 70 |
| 温度. $\log \eta = 2(^{\circ}\text{C})$ | 1472 | 1450 | 1405 | 1395 | — |
| 温度. $\log \eta = 4(^{\circ}\text{C})$ | 1025 | 1020 | 1020 | 1035 | — |

| | 例. 16 | 例. 17 | 例. 18 | 例. 19 | 例. 20 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ (%) | 73.5 | 73.5 | 73.5 | 73.5 | 71.2 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.6 |
| CaO (%) | 8.2 | 8.2 | 8.2 | 8.2 | 6.4 |
| MgO (%) | — | — | — | — | — |
| Na ₂ O (%) | 14.9 | 14.9 | 14.9 | 14.9 | 14.2 |
| K ₂ O (%) | — | — | — | — | 5 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0.87 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.91 |
| Ce ₂ O ₃ (%) | — | 1.0 | 0.8 | 0.4 | — |
| TiO ₂ (%) | 0.5 | — | 0.2 | 0.6 | — |
| F (%) | — | — | — | — | 1 |
| SO ₃ (%) | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| T _{E (71)} (%) | 40.45 | 40.85 | 40.65 | 41.15 | 39.65 |
| T _{UV} (%) | 22 | 13.6 | 13.5 | 12.4 | 25 |
| T _{IR} (%) | 17 | 15.4 | 14.6 | 12.1 | 11.2 |
| F ₀ (nm) | 1160 | 1160 | 1120 | 1160 | 1180 |
| DGG (mg) | 30 | 32 | 32 | — | 46.5 |
| 温度. log = 2(°C) | 1460 | 1460 | 1460 | 1460 | — |
| 温度. log = 4(°C) | 1025 | 1025 | 1025 | 1025 | — |

[国际调查报告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Interna. Application No
 PCT/FR 93/01292

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C03C3/087 C03C3/095 C03C4/08 | | |
|--|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C03C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO,A,91 07356 (LIBBEY OWENS FORD CO.) 30 May 1991 see page 9, line 1 - line 11 see claims 16,18,20 | 1,2,4,5, 10-20 |
| X | US,A,3 294 556 (R.V. HARRINGTON) 27 December 1966 see table 1 | 1-3,5,6, 9-20 |
| X | EP,A,D 469 446 (PPG INDUSTRIES INC.) 5 February 1992 see claim 1 | 1-6,9-20 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 28 March 1994 | | 19.04.94 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Reedijk, A |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| Internal Application No PCT/FR 93/01292 | | |
|--|---|-----------------------|
| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 74, no. 12, 22 March 1971, Columbus, Ohio, US; abstract no. 56883k, page 203 ; see abstract & PL,A,60 322 (AKADEMIA GORNICZO HUTNICZA) 30 June 1970 ----- | 7,8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 93/01292

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO-A-9107356 | 30-05-91 | US-A- 5077133 | 31-12-91 |
| | | AU-B- 629086 | 24-09-92 |
| | | AU-A- 6885491 | 13-06-91 |
| | | CA-A- 2029987 | 17-05-91 |
| | | CN-A- 1052647 | 03-07-91 |
| | | EP-A- 0453551 | 30-10-91 |
| | | JP-A- 3187946 | 15-08-91 |
| ----- | | | |
| US-A-3294556 | | NONE | |
| ----- | | | |
| EP-A-0469446 | 05-02-92 | US-A- 5240886 | 31-08-93 |
| | | AU-B- 623303 | 07-05-92 |
| | | AU-A- 8140491 | 06-02-92 |
| | | CA-A- 2048061 | 31-01-92 |
| | | JP-A- 4231347 | 20-08-92 |
| ----- | | | |
| PL-A-60322 | | NONE | |
| ----- | | | |